

颜料/树脂界面状态对 UV 固化效率的影响

王德海 陈晓芳

(浙江工业大学化学工程与材料学院 杭州 310014)

摘要 本工作对颜料的表面改性及其对紫外光 (UV) 固化效率的影响进行了研究。研究发现,除了通常认为的颜料对 UV 的吸收以及散射会造成 UV 固化效率下降外,颜料表面与树脂的界面区域残存有空气成分也可能是造成彩色光固化涂层固化速度下降的另一个重要原因。电子能谱研究结果表明,三乙醇胺改性的艳佳丽蓝颜料不仅使得颜料/树脂界面的空气成分大幅减少,而且颜料与树脂的结合处改性前后的碳、氮、氧的组成成分、结合能都发生了明显的变化,存在着明显的界面耦联现象。颜料改性后,固化速度比未改性前有明显提高(例如,膜厚为 125 μm 的涂料通过三乙醇胺对蓝色颜料改性,固化时间从 45s 减少到 14s)。显然这与颜料/树脂界面的状态有关,说明通过颜料的改性来促进 UV 固化是可行的。研究结果对光固化彩色涂料的研究开发乃至光固化体系填料的使用等都具有积极意义。

关键词 颜料,表面改性,紫外光固化,界面

中图分类号 TQ628.1, TQ630.7, O647.39, O644.29

对于有色体系的紫外光 (UV) 固化,可能会出现一些妨碍其正常固化的问题。除了体系流变性和分散性会发生变化外,颜料可能吸收一部分 UV 辐射从而影响引发剂的功效,并影响产生自由基的浓度,其结果导致颜色体系的固化速度的降低。此外,颜料的存在还可能带来贮存稳定性下降等问题。

目前含颜料的 UV 固化体系研究所采用方法(无论是优化配方,还是选用灯具^[1-2])的一个明显弊端就是引发剂以及 UV 能量利用效率不高,效果不明显^[3]。

在此前的工作中,已发现通过对颜料进行表面改性,可以起到改善和促进材料固化性能的作用^[4]。而所选用的颜料改性方法要比筛选配方和匹配光源更经济,更容易实现。本工作主要是通过对艳佳丽蓝颜料的改性,以及由此颜料组成固化膜材料的表征(扫描电镜、能谱、紫外反射)来进一步揭示涂料固化性能改善的机理。

1 材料和方法

1.1 试验材料

1.1.1 颜料 艳佳丽蓝 GLO, 汽巴精化有限公司;低聚物:环氧丙烯酸酯 621A-80, 长兴化学工业股份有限公司;单体:二缩三丙二醇二丙烯酸酯 (TPGDA), 长兴化学工业股份有限公司;光引发

剂: Irgacure 184, Irgacure 369, ITX, 均为汽巴精化有限公司;三乙醇胺 (TEA), 临平化工试剂厂。

1.2 试验仪器与设备

环境扫描电镜 (XL30 ESEM), Philips 公司;紫外可见分光光度计 (UV240), 岛津公司;扫描电镜 (JEOL JSM-5610LV), 日本电子公司;能谱仪 (INCA Energy 200 EDS), 英国牛津仪器公司。

1.3 实验方法

首先对颜料进行表面改性。称取一定量改性剂(三乙醇胺)并与颜料混合,再用高速万能粉碎机进行高速搅拌混合 (10min),然后将低聚物,改性颜料和活性单体按照一定配比在三辊机上研磨分散(至 20 μm 以下)。分散好的颜料膏再与稀释剂 TPGDA、光引发剂等配制成涂料,在洁净的玻璃上进行涂布,最后在高压汞灯下固化。用于评估固化性能的漆膜厚度分别为 75、100、125 μm (湿膜),漆膜面积为 10cm $\times$ 10cm。

1.4 测试方法

1.4.1 固化时间测试 将配制好的涂料用涂膜涂布器涂覆在玻璃板上,并将其在安装传送带的 UV 固化机 (高压汞灯) 上光照。用触指法判定漆膜的

浙江省自然科学基金 (Z503236) 资助

第一作者:王德海,男,1963年5月出生,1990年在中国科学院化学研究所获博士学位,高分子化学专业,功能高分子方向,教授,硕导,现为浙江工业大学教师,主要从事光固化涂料方面的研究

收稿日期:初稿 2004-04-30,修回 2004-06-14

固化程度，记录其固化次数，计算其固化时间。

2 结果和讨论

2.1 颜料改性对固化时间的影响

为了验证改性方法的有效性，我们设计了三种

不同的引入改性剂的方法：(1) 三乙醇胺先对颜料进行包覆；(2) 三乙醇胺直接加入到配置好的涂料之中；(3) 涂料中不加入三乙醇胺。测得的固化时间如表 1 所示（注：以下讨论内容所涉及改性剂含量均是基于颜料的重量）。

Table 1 Influence of the modification methods on curing time (pigment 6.60w%)

Film thickness/ μm	Curing time/s		
	Without TEA	With TEA (mod.7w%)	
		Added	Modified
75	28.44	10.45	5.06
100	40.62	13.93	7.60
125	40.62	13.93	10.13

由表 1 可见，含包覆改性颜料的涂料固化速度最快,而非改性涂料的固化速度最慢,如对于 125 μm 漆膜厚度的涂料，颜料经过改性的涂料固化时间为 10s 左右，直接加入改性的只须 14s 左右，而非改性的须要 40s 左右。而且从不同厚度的漆膜来看，它们的变化规律也是一样的。这说明颜料表面改性是有效的。

包覆改性法比直接加入法的固化速度快，其中可能的一个原因是包覆改性法使三乙醇胺在颜料表面形成了一层改性剂所组成的“包覆层”。改性剂主要集中于颜料表面，从而改善颜料的表面性质。本实验使用的是复合光引发剂，其中含有提氢型引发剂，而改性剂三乙醇胺含有供氢体，这是提氢型引发剂常用的供氢体^[5]。因此，在颜料微粒的表面包覆一层含有供氢体的物质，在颜料表面处的光引发剂效率将会提高。而直接加入法中改性剂主要是

在树脂中均匀分布（可能有少量被颜料吸附，但是不太多），处于游离状态的三乙醇胺较多，虽然也能提高引发效率，但对颜料表面处的引发反应没有加强作用。众所周知，颜料表面处由于颜料对 UV 的“非引发反应”性的吸收或是散射才是含颜料体系固化效率低下的根本原因。而颜料的表面改性使颜料表面处提高了引发反应的几率。因此对于直接加入改性剂的情况而言，其提高固化速度的效果没有包覆改性的好。

2.2 颜料/树脂界面的分析表征

2.2.1 漆膜断面 ESEM 分析 为了解颜料与树脂界面的情况，研究中考察了不加改性剂、直接加入法、包覆法（表面改性）的固化膜的断面形貌结构。环境扫描电镜观测结果见图 1—3。

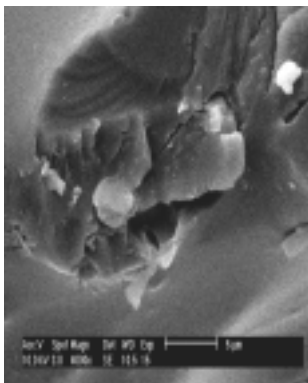


Fig.1 ESEM for the UV cured film (pigment 5.24w% unmodified)

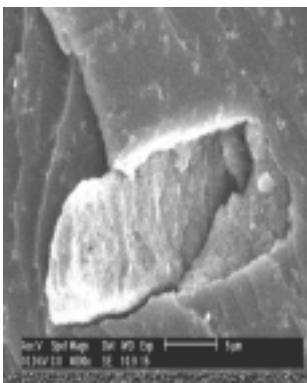


Fig.2 ESEM for the UV cured film (pigment 5.24w%, with reagent 7w% to pigment as the base added into to system)

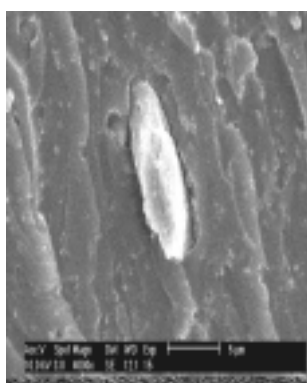


Fig.3 ESEM for the UV cured film (pigment 5.24w%, modified with reagent 7w% to pigment as the base)

可以明显看出，没有经过改性的颜料与树脂间的结合程度很差，颜料颗粒很容易剥落，也就是说

颜料颗粒与树脂间的空隙较大；直接加入的漆膜中颜料与树脂间结合程度已有所提高，但还是有较大

的缝隙；而经过改性剂包覆改性，颜料与树脂结合的比较紧密，虽然也有缝隙但较小。由此可以认为，涂料的固化性能特别是它的固化速度还可能与颜料和树脂的结合状况有关。

其原因可能是颜料表面的改性剂三乙醇胺导致涂料表面张力降低，改善树脂对颜料的润湿性，进而减少颜料和树脂界面之间的残留空气，减少了氧的含量，因而不易发生氧阻聚现象，从而提高引发效率。因为几乎所有自由基型辐射固化材料的辐射固化反应都会受到空气中氧的影响^[6]。而对改性剂直接加入的情形，涂料中的改性剂大部分以游离态存在，但同时也有部分改性剂被颜料表面所吸附，

固化树脂与颜料结合程度有所提高，所以固化速度也有所提高。由此，也不难理解经过包覆改性的涂料固化速度最快。

2.2.2 固化膜断面能谱 (EDS) 分析 为了进一步确定颜料与树脂界面仅仅是由于三乙醇胺的加入使涂料表面张力降低，还是界面间发生了其它的化学作用，对该界面进行了能谱分析。

对没有改性和经过包覆改性的颜料的漆膜断面进行了 EDS 能谱分析。分别在树脂、树脂与颜料的界面处、颜料等三个区域进行了元素分析。结果列于表 2。

Table 2 EDS analysis of the film (pigment 5.24w%, reagent 7w% to pigment as the base)

Film	Element	Bulk Resin/Binder		Interface		Pigment	
		Atomic%	Proportion	Atomic%	Proportion	Atomic%	Proportion
Unmodified	C	60.24	1	66.39	1	56.96	1
	N	3.77	0.063	5.24	0.08	4.56	0.08
	O	35.99	0.594	28.36	0.425	38.47	0.672
Modified	C	70.0	1	60.05	1	66.28	1
	N	8.14	0.116	8.18	0.137	6.97	0.105
	O	21.82	0.314	31.77	0.534	26.74	0.4

可以发现，氮的相对比例在三个不同部位都有所增加，这主要原因是加入了改性剂三乙醇胺，导致氮的含量增加。此外，在树脂中和颜料上氧的相对比例均有所减小，而在界面却少量增加。这表明在树脂与颜料的结合处氧有所富集。氧的富集，可能的原因是由羟基造成，而羟基的存在会使光引发剂的引发效率提高^[7]，从而提高固化速度，这也可能就是改性以后固化速度得以提高的另一个原因。

另外，在漆膜的不同区域（树脂基体，界面，颜料表面），改性前后某些元素的结合能也有所改变（如图 4—6 所示）。可以较明显地发现，改性后在界面处碳和氧的结合能都向低偏移，在树脂中氮的结合能向高偏移。而其它区域改性前后结合能变化不是很明显（特别是碳和氧）。这说明通过改性使树脂中的氮元素（改性剂）与界面处的碳和氧元素发生了化学作用。

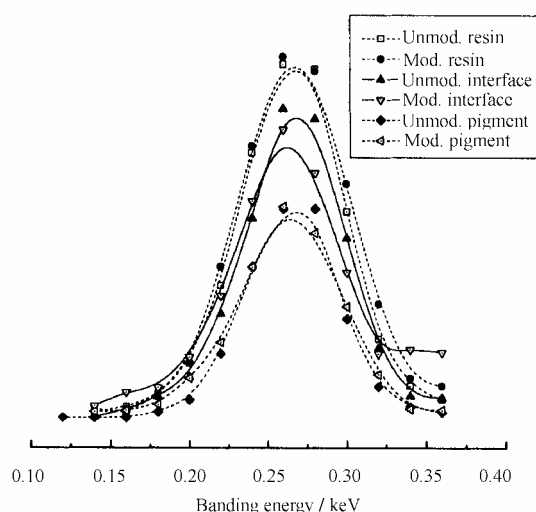


Fig.4 EDS C_{1s} spectra of the modified and non-modified pigment film (pigment 5.24w%, modified with reagent 7w% to pigment as the base)

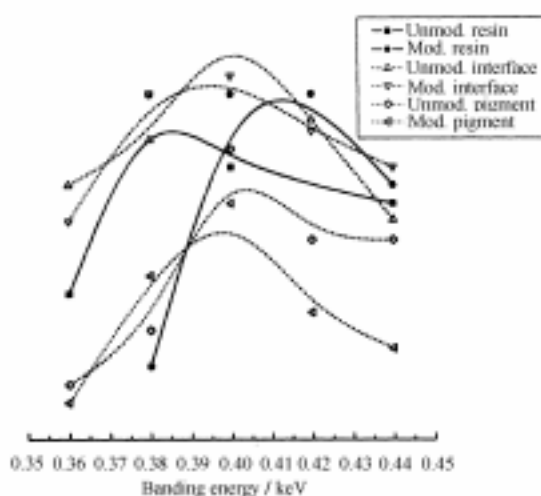


Fig.5 EDS N_{1s} spectra of the modified and non-modified pigment film (pigment 5.24w%, modified with reagent 7w% to pigment as the base)

通过能谱分析,说明改性剂的参与不是简单的使涂料的表面张力降低,减少界面与树脂间的残留空气而已。颜料与树脂间存在着明显的界面耦联效应,改性后的体系中碳、氮、氧的组成结构和结合的状态已发生了变化。

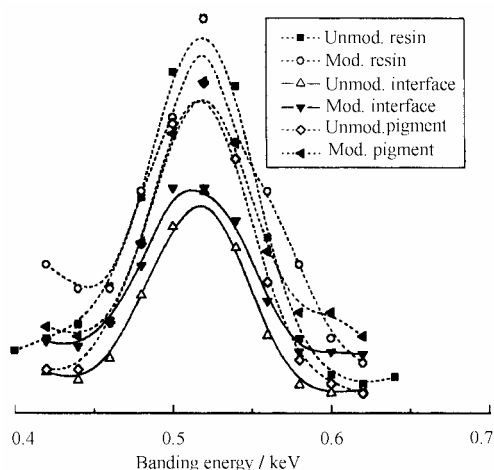


Fig.6 EDS O_{1s} spectra of the modified and non-modified pigment film (pigment 5.24w%, modified with reagent 7w% to pigment as the base)

此外,还可以从紫外反射中发现,改性前后颜料的反射率不一样。从图7的紫外区域可以看出,该图大部分都是比较相似的,但在297.1nm处没有经过改性的颜料有一个反射峰,而经过改性的这个反射峰相对比较弱。这说明改性后的颜料在该处吸收了紫外光。可能的原因是改性后颜料表面包覆的改性剂三乙醇胺在界面除参与了引发剂的断裂和引发作用,从而进一步提高了光引发剂的引发效率。

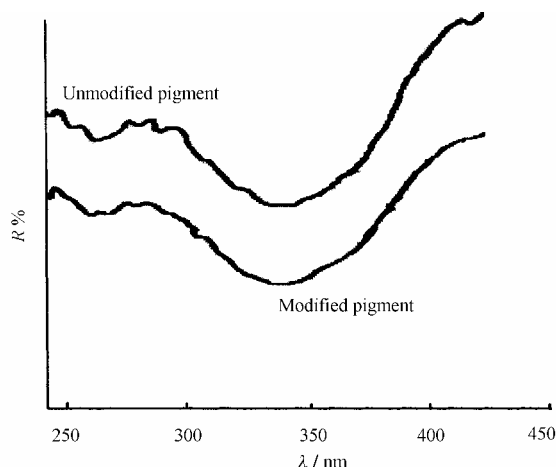


Fig.7 Reflectivity of the non-modified pigment and the modified pigment (pigment 5.24w%, modified with reagent 7w% to pigment as the base)

3 结论

紫外光固化体系中颜料的加入会影响体系的固化性能。通过本研究,可得出以下结论。

(1) 颜料的改性来促进 UV 固化是可行的。实验表明这种方法是方便、有效的,它可能会比其他方法更经济。

(2) 颜料表面吸附的空气影响固化速度,改性剂三乙醇胺的加入使涂料表面张力减小,颜料与树脂界面之间的残留空气少,所产生的氧阻聚作用减小,固化速度加快。

(3) 通过能谱及 UV 反射分析,改性后漆膜界面存在明显的界面耦联现象,不同区域的成分有所改变。颜料与树脂的结合处改性前后的碳、氮、氧的组成成分、结合能都发生了明显的变化,说明表面改性不仅可以降低颜料表面吸附的空气所造成的固化效率下降的趋势,而且可能是在 UV 被颜料吸收之前就实现有效的引发剂 UV 吸收竞争,引发聚合反应,提高固化效率。

(4) 蓝色颜料经三乙醇胺改性后,固化速度大幅提高,对膜厚为 125 μ m 的涂层,改性后固化时间由 45s 减少到了 14s。

参考文献

- 1 Reiner Jahn, Tunja Jung. Progress in Organic Coatings, 2001, **43**(1-3): 50-55
- 2 Davidson R S. International Radiation Curing Yearbook and Directory, 1997, 2-6
- 3 Ulrich Schwab. Vacuum. 2001, **62**(2-3): 217-224
- 4 江梅, 王德海, 张学才, 等. 淮南工业学院学报, 2001, **21**(4): 59-62
JIANG Mei, WANG Dehai, ZHANG Xuecai, et al. J Huainan Inst Technol, 2001, **21**(4): 59-62
- 5 Jin Kon Kim, Woo Ha Kim, Dong Hyun Lee. Polymer, 2002, **43**(18): 5005-5010
- 6 Cho J D, Kim H K, Kim Y S, et al. Polymer Testing, 2003, **22**(6): 633-645
- 7 王德海, 江赟. 紫外光固化材料——理论与应用[M]. 北京: 科学出版社, 2001. 171-172
WANG Dehai, JIANG Lin. UV Curing Materials——Theory and Application[M]. Beijing: Science Press, 2001. 171-172

Effect of interfacial state between pigment and binder on the UV curing proficiency

WANG Dehai CHEN Xiaofang

(College of Chemical Engineering and Materials, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014)

ABSTRACT Effects of pigment modification to change pigment/binder interfacial characteristics and UV curing behavior were studied. The results show that the air absorbed on surface of the pigment plays an important role in hindering UV curing. In addition, there obviously exists the interface coupling effect between the pigment and the binder via the modifier of the pigment (reagent TEA). ESEM studies revealed that wetting property of the pigment was improved and binding between the pigment and the resin was strengthened after the pigment modification. EDS data showed an obvious enrichment of O-containing group of modification agent (–OH) in the interface and a shift of binding energy of the modifier was also detected. This may also contribute to the increase of curing proficiency due to the priority of the absorption of UV energy by the modifier TEA to that of pigment. The work demonstrated that the pigment modification could be used as a method to improve the UV curing efficiency. In the case of TEA, the curing rate of blue pigmented UV curable coating (125μm) could be improved greatly (from 45s to 14s). The study have shown a promising application of various kinds of fillers as well as pigment in UV coatings.

KEYWORDS Pigment, Modification, UV curing, Interface

CLC TQ628.1, TQ630.7, O647.39, O644.29